



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日      2003年  3月  5日  
Date of Application:

出願番号      特願2003-058191  
Application Number:

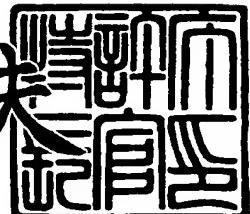
[ST. 10/C] :      [JP2003-058191]

出願人      株式会社日本触媒  
Applicant(s):

2004年  2月 27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 K0009201  
【提出日】 平成15年 3月 5日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C04B 24/26  
【発明の名称】 セメント混和剤及びセメント硬化物の製造方法  
【請求項の数】 4

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内  
【氏名】 山下 明彦

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内  
【氏名】 田中 宏道

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内  
【氏名】 宇野 亨

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内  
【氏名】 恩田 義幸

## 【特許出願人】

【識別番号】 000004628  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
【氏名又は名称】 株式会社日本触媒  
【代表者】 柳田 浩

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008291  
【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セメント混和剤及びセメント硬化物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共重合体 (A)、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系单量体 (a)、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) 及び硬化促進剤 (C) の 4 成分を必須成分として含み、かつ、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系单量体 (a) の含有量が共重合体 (A) に対して 1 ~ 100 質量 % であり、アルケニル基を有しない非重合性の (ポリ) アルキレングリコール (B) の含有量が共重合体 (A) に対して 1 ~ 50 質量 % であり、硬化促進剤 (C) の含有量が共重合体 (A) に対して 1 ~ 10,000 質量 % であるセメント混和剤であって、

該共重合体 (A) は、該不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系单量体 (a) 由来の構成単位 (I) とマレイン酸系单量体 (b) 由来の構成単位 (II) とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (I) と構成単位 (II) とが各々全構成単位中の 1 質量 % 以上を占めるものであり、

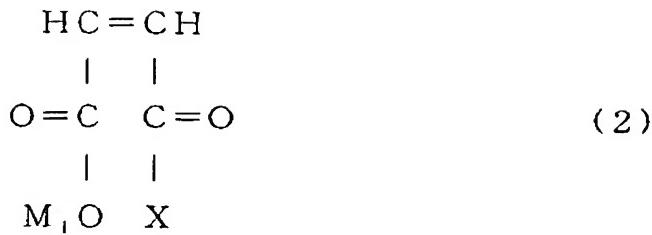
該不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系单量体 (a) は、下記一般式 (1)；



(式中、Y は炭素原子数 2 ~ 4 のアルケニル基を表わし、R<sup>2</sup> は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 30 の炭化水素基を表わし、R<sup>1</sup>O は炭素原子数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり 1 ~ 500 の数を表わす。) で表わされるものであることを特徴とするセメント混和剤。

【請求項 2】 前記マレイン酸系单量体 (b) は、下記一般式 (2)；

## 【化1】



(式中、Xは、 $-\text{OM}_2$ 又は $-\text{Z}-\text{(R}^3\text{O)}_q\text{R}^4$ を表わし、 $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$ は、それぞれ独立に、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アンモニウム基を表わし、 $-\text{Z}-$ は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ を表わし、 $\text{R}^3\text{O}$ は、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、 $\text{R}^4$ は、水素原子、炭素原子数1～30のアルキル基、フェニル基、アミノアルキル基、アルキルフェニル基又はヒドロキシルアルキル基（アミノアルキル基、アルキルフェニル基、ヒドロキシルアルキル基中のアルキル基の炭素原子数は1～30である）を表わし、 $q$ は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、0～500の数を表わす。但し、 $\text{M}_1$ が結合している酸素と、Xが結合している炭素とが結合して酸無水物基（ $-\text{CO-O-CO-}$ ）を構成しているものを含み、この場合、 $\text{M}_1$ 及びXは存在しない。)

で表わされるものであることを特徴とする、請求項1に記載のセメント混和剤。

**【請求項3】** アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）を構成するオキシアルキレン基が、炭素原子数が2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物であり、該アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコールの末端基が、水素原子、炭素原子数1～30のアルキル基又は（アルキル）フェニル基であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のセメント混和剤。

**【請求項4】** 請求項1から3までのいずれかに記載のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分とするセメント組成物を施工して、30℃以下の温度条件下で硬化させることを特徴とするセメント硬化物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、セメント混和剤及びこれを用いたセメント硬化物の製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

セメント組成物は、強度及び耐久性に優れたセメント硬化物を与えることから、建築物外壁材、建築物構造体等の用途に広く用いられている。このようなセメント組成物としては、セメントに水を添加したセメントペーストや、これに細骨材である砂を混合したモルタル、さらに粗骨材である小石を混合したコンクリート等が挙げられ、通常、空気連行性や流動性を高めるために、セメント混和剤が加えられているが、近年、その重要性が認識され、技術革新が盛んに行われている。

**【0003】**

セメント混和剤の任務は、セメント組成物を減水しても充分な分散性を發揮してその流動性及び施工性を確保でき、減水による耐久性及び強度向上を実現すると同時に、経時的に安定した分散性を保持して良好なセメント組成物を獲得するところにある。そして昨今のコンクリート業界では、このような性能を実現するコンクリートが強く求められており、これを達成するには単位水量の低減とともに、流動性低下の防止が重要な課題となっている。

**【0004】**

各種セメント混和剤のうち、特にポリカルボン酸系のセメント分散剤は、ナフタレン系等の他のセメント分散剤に比べて高い分散性能を發揮する点で有利であり、このようなセメント分散剤として、特定の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体とマレイン酸系単量体とを特定の比率で用いて導かれる共重合体を含むセメント分散剤が提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照。）。

**【0005】**

又、ポリカルボン酸系共重合体と、それ以外の成分とを必須とするセメント混

和剤として、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と亜硝酸塩類からなるセメント添加剤が開示され（例えば、特許文献3参照。）、ポリオキシアルキレン化合物を必須成分とするセメント分散剤に關し、亜硝酸カルシウムと組み合わせて使用することが開示されている（例えば、特許文献4参照。）。

### 【0006】

しかしながら、これらの技術では、セメント組成物を用いて施工し、低温の環境で硬化させる際に、セメント組成物の流動性を維持しつつ、硬化時間の短縮が可能となるようにするための工夫の余地があった。即ち、低温の環境でセメント組成物を硬化させる場合、硬化時間がかかることから、セメント組成物の硬化において効率化するために硬化時間の短縮が望まれているが、それと併せてセメント組成物の施工において効率化するためにセメント組成物の流動性の向上が望まれている。特に、高強度コンクリートに必要とされる高減水率領域においては、コンクリート組成物のワーカビリティの低下といった問題が生じている。即ち、高減水率領域では、コンクリートの流動性が低下し、特に高シェア一下における粘性が高くなり、ポンプ圧送時のポンプ負荷が極めて大きくなつてポンプ圧送に弊害が生じているのが現状である。従つて、低温の環境でセメント組成物を施工してセメント硬化物を製造する場合に、高減水率領域においても高い分散性とスランプロス防止性とを発揮するとともに、粘性低減性をも発揮し、しかも、硬化時間の短縮を可能にして作業性を向上させてセメント組成物の施工と硬化とを効率よく行い、より充分にセメント硬化物の性能を発揮させるセメント混和剤について工夫の余地があった。

### 【0007】

#### 【特許文献1】

特開昭57-118058号公報（第1頁）

#### 【特許文献2】

特開平9-142905号公報（第1-2頁）

#### 【特許文献3】

特開平5-213651号公報（第1-2頁）

**【特許文献4】**

特開平9-241055号公報（第1-2頁）

**【0008】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、高減水率領域においても高い分散性とスランプロス防止性とを発揮するとともに、粘性低減性をも発揮し、しかも、低温時の硬化時間の短縮が可能なセメント混和剤を提供し、さらに、これを用いた強度及び耐久性に優れたセメント硬化物を与えるセメント硬化物の製造方法を提供することを目的とするものである。

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、セメント混和剤について鋭意検討の結果、特定の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）と、マレイン酸系単量体（b）とを共重合させて得られる、分子中に（ポリ）オキシアルキレン基とカルボキシリ基とを有する特定の共重合体（A）と、特定の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）と、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）との3成分を必須とする配合物が高い分散性とスランプロス防止性とを発揮するとともに、粘性低減性をも発揮し、しかも高減水率領域においてもこれらの特性を充分に有するセメント混和剤となることを見いたしました。そしてこのような特定の共重合体（A）を含むセメント混和剤を用いてセメント組成物を施工して特定の温度条件下で硬化させる場合、共重合体（A）に対して特定量の硬化促進剤（C）を併用すると、共重合体（A）、特定の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の3成分の相乗効果により分散性能等が発揮されてセメント組成物の流動性を維持しつつ、硬化促進剤（C）により硬化時間の短縮が可能となることを見いたしました。このように、共重合体（A）、特定の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の3成分にさらに硬化促進剤（C）を組み合わせると、硬化促進剤（C）の作用によ

り共重合体（A）の分散性能等を低下させてセメント組成物の流動性が維持できなくなることはなく、特定の温度条件下で硬化させる場合に、共重合体（A）、特定の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）及び硬化促進剤（C）の4成分の作用効果を充分に発揮させることができ、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明を完成するに到った。

### 【0010】

即ち、本発明は、共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）及び硬化促進剤（C）の4成分を必須成分として含み、かつ、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）の含有量が共重合体（A）に対して1～100質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の含有量が共重合体（A）に対して1～50質量%であり、硬化促進剤（C）の含有量が共重合体（A）に対して1～10,000質量%であるセメント混和剤であって、上記共重合体（A）は、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）由来の構成単位（I）とマレイン酸系单量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位（I）と構成単位（II）とが各々全構成単位中の1質量%以上を占めるものであり、

上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）は、下記一般式（1）；



（式中、Yは炭素原子数2～4のアルケニル基を表わし、R<sup>2</sup>は水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表わし、R<sup>1</sup>Oは炭素原子数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり1～500の数を表わす。）で表わされるものであることを特徴とするセメント混和剤である。

### 【0011】

本発明は又、上記セメント混和剤、セメント及び水を必須成分とするセメント

組成物を施工して、30℃以下の温度条件下で硬化させることを特徴とするセメント硬化物の製造方法もある。

### 【0012】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

### 【0013】

本発明のセメント混和剤は、共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）（以下、单量体（a）ともいう）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）及び硬化促進剤（C）の4成分を必須成分として含み、かつ、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）の含有量が共重合体（A）に対して1～100質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の含有量が共重合体（A）に対して1～50質量%であり、硬化促進剤（C）の含有量が共重合体（A）に対して1～10000質量%であるセメント混和剤である。

### 【0014】

上記共重合体（A）は、セメント混和剤用共重合体であり、セメント組成物中で高い分散性能を發揮し、強度及び耐久性に優れたセメント硬化物を与えることができるものである。又、上記硬化促進剤（C）は、セメント組成物を用いて施工し、硬化させる際に、セメント組成物の分散性を向上させるための共重合体（A）の作用を充分に發揮させつつ、低温においてセメント組成物の硬化を促進する作用を有するものである。

### 【0015】

本発明において、共重合体（A）、单量体（a）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）及び硬化促進剤（C）は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよく、さらに、3種又は4種以上を併用してもよい。共重合体（A）は、上記一般式（1）で表わされる不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）由来の構成単位（I）とマレイン酸系单量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として有す

るものであり、これらの構成単位（I）及び（II）は、それぞれ1種であってもよく、2種以上であってもよい。

本発明のセメント混和剤は、共重合体（A）、单量体（a）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）及び硬化促進剤（C）の4成分の相乗効果により、高減水率領域においても高い分散性とスランプロス防止性とを發揮するとともに、粘性低減性をも發揮し、しかも、低温時の硬化時間の短縮が可能なセメント混和剤となる。

#### 【0016】

本発明で用いられる硬化促進剤（C）としては、無機系化合物として、例えば、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化鉄等の塩化物類；亜硝酸カルシウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム等の亜硝酸塩類；硝酸カルシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等の硝酸塩類；硫酸カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の硫酸塩類；チオ硫酸カルシウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム等のチオ硫酸塩類；チオシアン酸ナトリウム等のチオシアン酸塩類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ類；炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類；臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等のハロゲン化カルシウム類；等が挙げられ、有機系化合物として、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類；ギ酸カルシウム、酢酸カルシウム等の有機酸のカルシウム塩類；等が挙げられる。中でも、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、チオ硫酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、ギ酸カルシウム、酢酸カルシウム等の水に易溶性のカルシウム塩類を用いることが好ましく、これらの中では、無機系化合物としては塩化カルシウムあるいは亜硝酸カルシウムを、有機系化合物としてはギ酸カルシウムを用いることがより好ましい。

#### 【0017】

尚、塩化カルシウム等の塩化物類は、塩化物イオンがコンクリート中の鉄筋を錆させる作用を有するため、無筋コンクリート、あるいは、カーボンファイバー やグラスファイバーで補強されたコンクリート等の鉄筋コンクリート以外の用途にセメント組成物を用いる場合に使用するのが好ましい。一方、亜硝酸カルシウ

ム、硝酸カルシウム、ギ酸カルシウム等の塩化カルシウム以外の上記の水に易溶性のカルシウム塩類は、このような制限無しに広い用途に使用することができる。中でも、亜硝酸カルシウムは、防錆効果を有していることから、鉄筋コンクリートに特に好適に使用することができ、亜硝酸カルシウムと塩化カルシウムとの組み合わせ、亜硝酸カルシウムとチオシアノ酸ナトリウムとの組み合わせ等の亜硝酸カルシウムを必須成分とする2種類以上の硬化促進剤の組み合わせが可能である。

#### 【0018】

上記共重合体（A）と硬化促進剤（C）との比率、即ち固形分（不揮発分）換算での硬化促進剤（C）の共重合体（A）に対する質量割合（質量%）としては、1～10, 000質量%の範囲である。共重合体（A）の割合が多くて硬化促進剤（C）の質量割合が1質量%よりも少なくなると、低温におけるセメント組成物の硬化を効率的に行うことができなくなり、硬化促進剤（C）の割合が多くて硬化促進剤（C）の質量割合が10, 000質量%よりも多くなると、セメント組成物を施工する間、その分散性を維持することができなくなる。硬化促進剤（C）の共重合体（A）に対する質量割合（質量%）の好ましい範囲としては、30～5, 000質量%であり、より好ましくは、100～1, 000質量%の範囲である。

#### 【0019】

本発明のセメント硬化物の製造方法においては、上記セメント混和剤、セメント及び水を必須成分とするセメント組成物を施工して、30℃以下の温度条件下で硬化させることになる。即ち、セメント組成物の硬化温度は、30℃以下となる。このような温度条件下でセメント組成物を硬化させるときに、共重合体（A）、单量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレンジリコール（B）の3成分を必須とするセメント混和剤を用いる場合におけるセメント組成物の流動性を維持しつつ、硬化時間を短縮して効率的にかつ容易にセメント組成物の施工と硬化とを行うことが可能になるという作用効果が発揮されることになる。

#### 【0020】

セメント硬化物の製造方法において、セメント混和剤を用いてセメント組成物の流動性を向上させた場合、硬化温度が30℃以下のときに硬化時間がかかることから促進剤等を併用すると、セメント組成物の施工においてセメントと水による水和反応が促進され、セメント硬化物が部分的に形成されるに従って、セメント混和剤等が該セメント硬化物中に取り込まれ、その作用を発揮することができなくなることに起因してセメント組成物の流動性が充分ではなくなることになる。本発明では、硬化温度が30℃以下のときに、セメント組成物の流動性を向上させるために共重合体（A）、単量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレンジリコール（B）の3成分を用い、さらに、セメント組成物の硬化を促進することができる硬化促進剤（C）を用いることにより、セメント組成物の施工においては共重合体（A）、単量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレンジリコール（B）の3成分の作用効果を充分に発揮させつつ、セメント組成物の硬化においては硬化促進剤（C）の作用効果を発揮させることが可能となる。

### 【0021】

即ち、本発明では、共重合体（A）、単量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレンジリコール（B）の3成分と硬化促進剤（C）とを組み合わせることにより、共重合体（A）、単量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレンジリコール（B）の3成分による作用効果を維持しつつ、硬化時間を短縮して、セメント硬化物の製造における作業を効率的につつ容易に行うとともに、より充分にセメント硬化物の性能を発揮させることができるとなる。硬化温度が30℃を超えると、硬化促進剤（C）を用いなくてもセメント組成物の硬化が充分に進行することから、硬化促進剤（C）は、硬化温度が30℃以下のときにその作用効果が充分に発揮されることになる。尚、本発明のセメント硬化物の製造方法においては、その作用効果が充分に発揮されるように、セメント組成物を硬化させる間の一部又は全部の期間の温度条件が30℃以下となればよい。

### 【0022】

本発明の好ましい形態としては、冬場等の施工及び硬化において適用されるこ

とであり、例えば、硬化温度が25℃以下の場合に適用することである。より好ましくは20℃以下、特に好ましくは15℃以下である。

尚、本発明において施工とは、セメント組成物を調製した後に、該セメント組成物を硬化させようとするまでの工事等における工程を意味し、例えば、セメント組成物をアジテーター車（生コンクリートミキサー車）により輸送したりポンプ等により移送したり型枠等に充填したりする工程等が挙げられる。又、硬化温度とは、セメント組成物を硬化させる際の環境温度を意味する。

#### 【0023】

以下に、共重合体（A）、単量体（a）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）やセメント組成物について説明する。

#### 【0024】

上記共重合体（A）は、上記一般式（1）で表わされる不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）由来の構成単位（I）とマレイン酸系単量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として有する重合体である。尚、共重合体（A）は、後述の単量体（c）由来の構成単位（III）を有していてもよい。これらの構造単位はそれぞれ1種であってもよく、2種以上であってもよい。

#### 【0025】

上記共重合体（A）において、構成単位（I）と構成単位（II）とが各々全構成単位中の1質量%以上を占めることが必要である。さらに、構成単位（I）の占める割合が全構成単位中の50モル%以下であることが好ましい。上記構成単位（I）の割合が1質量%未満では、共重合体（A）中に存在する不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）由来のオキシアルキレン基の割合が少なすぎ、又、上記構成単位（II）の割合が1質量%未満では、共重合体（A）中に存在するマレイン酸系単量体（b）由来のカルボキシル基の割合が少なすぎ、いずれの場合も充分な分散性を發揮し得ないこととなる。一方、構成単位（I）の占める割合は、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）の重合性が低いことから、全構成単位中の50モル%以下であることが好ましい。尚、構成単位（I）の占める割合としては、5質量%以上が好まし

く、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましく、40質量%以上が最も好ましい。又、共重合体（A）における構成単位（I）と構成単位（II）との合計の比率（質量%）としては、共重合体（A）全体の50～100質量%が好ましく、70～100質量%がより好ましい。

### 【0026】

上記共重合体（A）においては、重合体（A）中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体（A）1g当りのカルボキシル基のミリ当量数（m eq/g）が0.2～5.0となるように、各構成単位の比率を設定することが好ましい。カルボキシル基のミリ当量数が5.0m eq/gを超えると、スランプ保持性が低下傾向となるおそれがあり、他方、0.2m eq/g未満であると初期の分散性が低下傾向となるおそれがある。カルボキシル基のミリ当量数（m eq/g）としては、0.3以上がより好ましく、0.4以上がさらに好ましい。又、4.5以下がより好ましく、4.0以下がさらに好ましく、3.5以下が特に好ましく、3.0以下が最も好ましい。カルボキシル基のミリ当量数（m eq/g）としては、0.3～4.5がより好ましく、0.3～4.0がさらに好ましく、0.4～3.5が特に好ましく、0.4～3.0が最も好ましい。尚、構成単位（II）の比率の上限は、共重合体（A）中のカルボキシル基を未中和型に換算したときのカルボキシル基のミリ当量数が上記範囲となるように設定すればよい。

### 【0027】

上記共重合体（A）においては、マレイン酸系单量体（b）由来のカルボキシル基を有する構成単位（II）以外に、その他のカルボキシル基をもつ構成単位を有していてもよいことから、共重合体（A）の上記カルボキシル基のミリ当量数は、構成単位（II）に由来するカルボキシル基に起因するとは限られない。

### 【0028】

上記「共重合体（A）中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体（A）1g当りのカルボキシル基のミリ当量数（m eq/g）」とは、共重合体（A）が塩を形成する場合を考慮したものであり、酸の場合と塩を形成した場合の計算方法を以下に挙げる。尚、以下の計算では、構成単位（II）由来のカルボ

キシリル基のみを例示しているが、カルボキシリル基を有するその他の構成単位を含む場合には、これもカルボキシリル基のミリ当量数に含めなければならない。

(計算例1) : 单量体 (b) としてマレイン酸を用い、共重合組成比が单量体 (a) / 单量体 (b) = 90 / 10 (質量%) の場合、マレイン酸の分子量は 116 であり、かつ、マレイン酸は 1 分子中に 2 個のカルボキシリル基を有する 2 倍の酸であるので、单量体 (b) に由来するカルボキシリル基を未中和型に換算した該重合体 1 g 当りのカルボキシリル基のミリ当量数 ( $m_e q/g$ ) =  $0.1 / (0.9 + 0.1) / (116 / 2) \times 1,000 = 1.72$  となる。

(計算例2) : 单量体 (b) としてマレイン酸ジナトリウムを用い、共重合組成比が单量体 (a) / 单量体 (b) = 90 / 10 (質量%) の場合、マレイン酸ジナトリウムの分子量は 160、マレイン酸の分子量は 116 であり、かつ、マレイン酸は 1 分子中に 2 個のカルボキシリル基を有する 2 倍の酸であるので、单量体 (b) に由来するカルボキシリル基を未中和型に換算した該重合体 1 g 当りのカルボキシリル基のミリ当量数 ( $m_e q/g$ ) =  $(0.1 \times 116 / 160) / (0.9 + 0.1 \times 116 / 160) / (116 / 2) \times 1,000 = 1.29$  となる。尚、重合時にはマレイン酸を用い、重合後にマレイン酸に由来するカルボキシリル基を水酸化ナトリウムで完全に中和した場合も、この計算例と同様となる。

### 【0029】

上記カルボキシリル基のミリ当量数 ( $m_e q/g$ ) は、上記のような单量体に基づいた計算法で算出する以外に、共重合体 (A) のカルボキシリル基の対イオンの種類を考慮した上で、該共重合体 (A) の酸価を測定することによって算出することもできる。

### 【0030】

本発明における共重合体 (A) は、例えば、構成単位 (I) を与える不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系单量体 (a) と、構成単位 (II) を与えるマレイン酸系单量体 (b) とを必須成分として含む单量体成分を共重合して製造することができるが、これに限定されない。例えば、单量体 (a) の代わりに、アルキレンオキシドを付加する前の单量体、即ち (メタ) アリルアルコール等の不飽和アルコールを用い、これを重合開始剤の存在下で单量体 (b) と共に

合させた後、アルキレンオキシドを平均1～500モル付加する方法によっても得ることができる。尚、単量体成分を共重合する際には、必要に応じ、上記単量体と共重合可能なその他の単量体をさらに共重合させてもよい。

### 【0031】

本発明における不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）を表わす一般式（1）において、オキシアルキレン基R<sup>1</sup>Oの炭素原子数としては、2～18が適当であるが、2～8が好ましく、2～4がより好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態であってもよい。尚、親水性と疎水性とのバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として有することが好ましく、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましい。

### 【0032】

上記一般式（1）におけるオキシアルキレン基の平均付加モル数nは、1～500であることが適当である。好ましくは2以上であり、より好ましくは5以上であり、さらに好ましくは10以上であり、特に好ましくは15以上であり、最も好ましくは20以上であり、又、300以下である。又、好適範囲としては、2～500、5～500、10～500、15～500、20～500、20～300等が挙げられる。この平均付加モル数が小さいほど、得られる重合体の親水性が低下して分散性能が低下する傾向があり、一方、500を超えると、共重合反応性が低下する傾向となる。尚、平均付加モル数とは、単量体1モル中において付加している当該有機基のモル数の平均値を意味する。

### 【0033】

上記一般式（1）におけるR<sup>2</sup>は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基であればよく、炭素原子数1～30の炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～30のアルキル基（脂肪族アルキル基又は脂環族アルキル基）、炭素原子数6～30のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、（アル

キル) フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基等が好適である。R<sup>2</sup>においては、炭化水素基の炭素原子数が増大するに従って疎水性が大きくなり、分散性が低下するため、R<sup>2</sup>が炭化水素基の場合の炭素原子数としては、1～22が好ましく、1～18がより好ましく、1～12がさらに好ましく、1～4が特に好ましく、そしてR<sup>2</sup>が水素原子の場合が最も好ましい。

#### 【0034】

上記一般式(1)におけるYで表わされるアルケニル基の炭素原子数としては、2～4が適当であり、具体的には、ビニル基、アリル基、メタリル基、3-ブテニル基等が挙げられるが、炭素原子数3～4のアルケニル基がより好ましく、アリル基又はメタリル基が特に好ましい。

#### 【0035】

上記一般式(1)で表わされる不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)としては、例えば、アリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを1～500モル付加して製造することができるが、具体的には、(ポリ)エチレングリコールアリルエーテル、(ポリ)エチレングリコールメタリルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコールアリルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコールメタリルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコールアリルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコールメタリルエーテル等が挙げられる。本発明では、構成単位(I)を与える単量体(a)として、これらの1種を単独で使用できるほか、2種以上を併用することができる。

#### 【0036】

尚、上記一般式(1)で表わされる不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)として、オキシアルキレン基の平均付加モル数nの異なる2種類以上の単量体を組み合わせて用いることができる。好適な組み合わせとしては、nの差が5以上(好ましくはnの差が10以上、より好ましくはnの差が20以上)の2種類の単量体(a)の組み合わせ、又は、各々の平均付加モル数nの差が5以上(好ましくはnの差が10以上、より好ましくはnの差が20以上

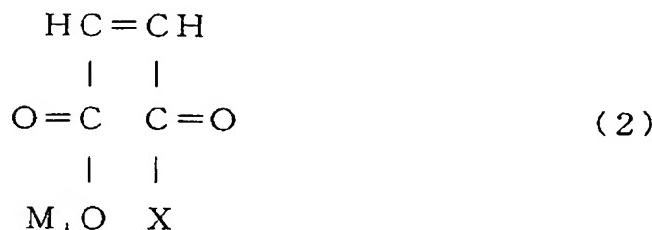
) の 3 種類以上の単量体 (a) の組み合わせが好適である。さらに、組み合わせる n の範囲としては、平均付加モル数 n が 1 ~ 10 の単量体 (a) と、 11 ~ 500 の単量体 (a) との組み合わせ (但し n の差は 10 以上、好ましくは 20 以上) 、平均付加モル数 n が 1 ~ 40 の単量体 (a) と、 40 ~ 500 の単量体 (a) との組み合わせ (但し n の差は 10 以上、好ましくは 20 以上) が好適である。尚、平均付加モル数 n の異なる 2 種類の単量体を組み合わせて用いる場合は、平均付加モル数 n がより大きな単量体 (a) の方が、平均付加モル数 n がより小さな単量体 (a) に比べて多い割合 (質量比) で用いることが好ましい。

### 【0037】

本発明で用いられるマレイン酸系単量体 (b) としては、下記一般式 (2) ；

### 【0038】

### 【化2】



(式中、 X は、  $-\text{OM}_2$  又は  $-\text{Z}- (\text{R}^3\text{O})_q\text{R}^4$  を表わし、  $\text{M}_1$  、  $\text{M}_2$  は、それぞれ独立に、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アンモニウム基を表わし、  $-\text{Z}-$  は、  $-\text{O}-$  又は  $-\text{NH}-$  を表わし、  $\text{R}^3\text{O}$  は、炭素原子数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種又は 2 種以上の混合物を表わし、  $\text{R}^4$  は、水素原子、炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、フェニル基、アミノアルキル基、アルキルフェニル基又はヒドロキシルアルキル基 (アミノアルキル基、アルキルフェニル基、ヒドロキシルアルキル基中のアルキル基の炭素原子数は 1 ~ 30 である) を表わし、  $q$  は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、 0 ~ 500 の数を表わす。但し、  $\text{M}_1$  が結合している酸素と、 X が結合している炭素とが結合して酸無水物基 ( $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ ) を構成しているものを含み、この場合、  $\text{M}_1$  及び X は存在しない。) で表わされる単量体が好ましい。

### 【0039】

上記マレイン酸系单量体（b）の例としては、特に限定はされないが、マレイン酸、及びその誘導体を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。マレイン酸の誘導体としては、特に限定はされないが、例えば、無水マレイン酸；マレイン酸と炭素原子数1～30のアルコールとのハーフエステル類；マレイン酸と炭素原子数1～30のアミンとのハーフアミド類；マレイン酸と炭素原子数1～30のアミノアルコールとのハーフアミドもしくはハーフエステル類；これらのアルコールに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを平均1～500モル付加させた化合物（D）とマレイン酸とのハーフエステル類；該化合物（D）の片末端の水酸基をアミノ化した化合物とマレイン酸とのハーフアミド類；マレイン酸と炭素原子数2～18のグリコールもしくはこれらのグリコールの平均付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフエステル；マレアミン酸と炭素原子数2～18のグリコールもしくはこれらのグリコールの平均付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフアミド；並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アンモニウム塩等が挙げられる。尚、有機アンモニウムは、プロトン化した有機アミンであり、エタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等のアルカノールアンモニウムや、トリエチルアンモニウム等のアルキルアンモニウム等が好適である。中でもマレイン酸及びその塩、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類からなる群より選ばれる1種以上の单量体を必須とするのが好ましく、マレイン酸又はその塩を必須とするのが特に好ましい。

#### 【0040】

上記共重合体（A）においては、必須の構成単位を与える单量体成分以外に、その他の共重合可能な单量体（c）を用いることができる。このような单量体（c）により構成単位（III）が形成されることになる。尚、单量体（c）由來の構成単位（III）の占める割合は、本発明の効果を損なわない範囲内であればよいが、共重合体（A）の全構成単位中の0～50質量%が好ましく、0～30質量%がより好ましい。上記構成単位（III）を与える单量体（c）としては、单量体（a）及び／又は单量体（b）と共に重合可能な单量体であり、例えば、下記のもの等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

**【0041】**

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸類、及びこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩類；フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類、及びこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩類；フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1～30のアルコールとのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのハーフアミド、ジアミド類；上記アルコールやアミンに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを1～500モル付加させたアルキル（ポリ）アルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数2～18のグリコール又はこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアルコールとのエステル類；炭素原子数1～30のアルコールに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを1～500モル付加させたアルコキシ（ポリ）アルキレングリコールと（メタ）アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類とのエステル類；（ポリ）エチレングリコールモノメタクリレート、（ポリ）プロピレングリコールモノメタクリレート、（メタ）アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類への炭素原子数2～18のアルキレンオキシドの1～500モル付加物類。

**【0042】**

トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリ

レート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、2-（メタ）アクリロキシエチルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-（メタ）アクリロキシブチルスルホネート、（メタ）アクリルアミドメチルスルホン酸、（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アンモニウム塩；メチル（メタ）アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのアミド類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等のビニル芳香族類；1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 5-ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールモノ（メタ）アクリレート類；ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等のジエン類。

### 【0043】

（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；（メタ）アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸メチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；（メタ）アリルアルコール、グリシジル（メタ）アリルエーテル等のア

リル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンービスー（プロピルアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサンービスー（ジプロピレンアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサンー（1-プロピル-3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサンー（1-プロピル-3-メタクリレート）、ポリジメチルシロキサンービスー（1-プロピル-3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサンービスー（1-プロピル-3-メタクリレート）等のシロキサン誘導体。

#### 【0044】

本発明における共重合体（A）を得るには、重合開始剤を用いて上記単量体成分を共重合させればよい。尚、本発明においては、共重合体（A）を構成する単量体単位が上述したようになるように、単量体成分に含まれる単量体の種類や使用量を適宜設定することになる。

#### 【0045】

上記共重合は、溶液重合や塊状重合等の公知の方法で行うことができる。溶液重合は回分式でも連続式でも行うことができ、その際に使用される溶媒としては特に限定されず、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物等が挙げられるが、原料単量体及び得られる重合体の溶解性から、水及び炭素数1～4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましく、その中でも水を溶媒に用いるのが、脱溶剤工程を省略できる点でさらに好ましい。

#### 【0046】

上記水溶液重合を行なう場合には、ラジカル重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-

2-イル) プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物等の水溶性アゾ系開始剤等が使用され、この際、亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタニ亜硫酸塩、次亜磷酸ナトリウム、モール塩等のFe(II)塩、ヒドロキシメタンスルファン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシリルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸(塩)、エリソルビン酸(塩)等の促進剤を併用することもできる。中でも、過酸化水素とL-アスコルビン酸(塩)等の促進剤との組み合わせが好ましい。これらのラジカル重合開始剤や促進剤はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0047】

又、低級アルコール、芳香族もしくは脂肪族炭化水素、エステル化合物、又は、ケトン化合物を溶媒とする溶液重合を行う場合、又は、塊状重合を行う場合には、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等がラジカル重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々のラジカル重合開始剤、又は、ラジカル重合開始剤と促進剤の組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。尚、重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常0～150℃の範囲内で行われる。

#### 【0048】

上記共重合の際の全单量体成分の使用量は、他の原料を含む全原料に対して30質量%以上であることが好ましい。全单量体成分の使用量がこの範囲より低すぎると、重合率の低下や生産性低下をもたらし好ましくない。より好ましくは40～99質量%であり、さらに好ましくは50～99質量%であり、特に好ましくは55～95質量%であり、最も好ましくは60～90質量%である。

#### 【0049】

各单量体の反応容器への投入方法は特に限定されず、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割もしくは連続投入する方法、一部を反

応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割もしくは連続投入する方法のいずれでもよい。好適な投入方法として、具体的には、単量体（a）と単量体（b）の全部を反応容器に連続投入する方法、単量体（a）の一部を反応容器に初期に投入し、単量体（a）の残りと単量体（b）の全部を反応容器に連続投入する方法、あるいは、単量体（a）の一部と単量体（b）の一部を反応容器に初期に投入し、単量体（a）の残りと単量体（b）の残りをそれぞれ反応容器に交互に数回に分けて分割投入する方法等が挙げられる。さらに、反応途中で各単量体の反応容器への投入速度を連続的又は段階的に変えることにより各単量体の単位時間当たりの投入質量比を連続的又は段階的に変化させて、共重合体（A）中の構成単位（I）と構成単位（II）との比率が異なる共重合体の混合物を重合反応中に合成するようにしてもよい。尚、ラジカル重合開始剤は反応容器に初めから仕込んでよく、反応容器へ滴下してもよく、又目的に応じてこれらを組み合わせてもよい。

#### 【0050】

得られる共重合体（A）の分子量調整のため、連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては特に限定されず、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤；イソプロピルアルコール等の2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸及びその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸及びその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等）の低級酸化物及びその塩；等の公知の親水性連鎖移動剤を用いることができる。さらに、疎水性連鎖移動剤を用いると、セメント組成物の粘性改善に有効である。疎水性連鎖移動剤としては、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロヘキシリルメルカプタン、チオフェノール、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等の炭素原子数3以上の炭化水素基を有するチオール系連鎖移動剤を用いることが好ましい。2種類以上の連鎖移動剤の併用も可能であり、親水性連鎖移動剤と疎水性

連鎖移動剤とを組み合わせて用いてもよい。さらに、共重合体（A）の分子量調整のためには、単量体（d）として、（メタ）アリルスルホン酸（塩）類等の連鎖移動性の高い単量体を用いることも有効である。

### 【0051】

上記共重合において、所定の分子量の共重合体を再現性よく得るには、共重合反応を安定に進行させることが必要であることから、溶液重合する場合には、使用する溶媒の25℃における溶存酸素濃度を5ppm以下の範囲とすることが好ましい。好ましくは0.01～4ppmの範囲、さらに好ましくは0.01～2ppmの範囲、最も好ましくは0.01～1ppmの範囲である。尚、溶媒に単量体を添加後、窒素置換等を行う場合には、単量体をも含んだ系の溶存酸素濃度を上記範囲内とする。

### 【0052】

上記溶媒の溶存酸素濃度の調整は、重合反応槽で行ってもよく、予め溶存酸素量を調整したものを用いてもよく、溶媒中の酸素を追い出す方法としては、例えば、下記の（1）～（5）の方法が挙げられる。

- (1) 溶媒を入れた密閉容器内に窒素等の不活性ガスを加圧充填後、密閉容器内の圧力を下げることで溶媒中の酸素の分圧を低くする。窒素気流下で、密閉容器内の圧力を下げてもよい。
- (2) 溶媒を入れた容器内の気相部分を窒素等の不活性ガスで置換したまま液相部分を長時間激しく攪拌する。
- (3) 容器内に入れた溶媒に窒素等の不活性ガスを長時間バブリングする。
- (4) 溶媒を一旦沸騰させた後、窒素等の不活性ガス雰囲気下で冷却する。
- (5) 配管の途中に静止型混合機（スタティックミキサー）を設置し、溶媒を重合反応槽に移送する配管内で窒素等の不活性ガスを混合する。

### 【0053】

上記共重合により得られた共重合体（A）は、そのままでも本発明のセメント混和剤の必須成分として用いられるが、取り扱い性の観点から、水溶液状態で弱酸性以上のpH範囲に調整しておくことが好ましく、より好ましくはpH4以上、さらに好ましくはpH5以上、とりわけ好ましくはpH6以上の範囲である。

一方、共重合反応を pH 7 以上で行なってもよいが、その場合、重合率の低下が起こると同時に、共重合性が悪くなり分散性能が低下するため、酸性から中性の pH 範囲で共重合反応を行なうことが好ましく、より好ましくは pH 6 未満、さらに好ましくは pH 5.5 未満、とりわけ好ましくは pH 5 未満の範囲である。従って、低い pH で共重合反応を行なった後にアルカリ性物質を添加してより高い pH に調整することが好ましく、好適な実施形態として具体的には、pH 6 未満で共重合反応を行なった後にアルカリ性物質を添加して pH 6 以上に調整する方法、pH 5 未満で共重合反応を行なった後にアルカリ性物質を添加して pH 5 以上に調整する方法、pH 5 未満で共重合反応を行なった後にアルカリ性物質を添加して pH 6 以上に調整する方法等が挙げられる。pH の調整は、例えば、一価金属又は二価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン；等のアルカリ性物質を用いて行なうことができる。又、pH を下げる必要のある場合、特に、重合の際に pH の調整が必要な場合は、リン酸、硫酸、硝酸、アルキルリン酸、アルキル硫酸、アルキルスルホン酸、(アルキル)ベンゼンスルホン酸等の酸性物質を用いて pH の調整を行なうことができ、これら酸性物質の中では、pH 緩衝作用がある点等からリン酸が好ましい。又、反応終了後、必要なば濃度調整を行うこともできる。又、上記共重合体 (A) は、水溶液の形態そのまま本発明のセメント混和剤の必須成分として使用してもよいし、あるいは、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたり、ドラム型乾燥装置、ディスク型乾燥装置又はベルト式乾燥装置を用いて支持体上に薄膜状に乾燥固化させた後に粉碎したりすることにより粉体化して使用してもよい。

#### 【0054】

上記共重合体 (A) の重量平均分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下「GPC」ともいう) によるポリエチレングリコール換算で 1,000～500,000 が適当であるが、5,000～300,000 が好ましく、10,000～150,000 がより好ましい。このような重量平均分子量の範囲を選ぶことで、より高い分散性能を發揮するセメント混和剤が得られ

る。

### 【0055】

又、本発明のセメント混和剤においては、2種類以上の共重合体（A）を組み合わせて用いることができ、3種類以上、4種類以上の共重合体（A）の組み合わせも好適である。2種類以上の共重合体（A）の組み合わせとしては、例えば、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）由来の構成単位（I）とマレイン酸系单量体（b）由来の構成単位（II）との割合（質量比又はモル比）の異なる2種類以上の共重合体（A）の組み合わせ、各共重合体において上記一般式（1）で示される不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）のオキシアルキレン基の平均付加モル数nの異なる2種類以上の共重合体（A）の組み合わせ等が可能である。

る。例えば、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）由来の構成単位（I）とマレイン酸系单量体（b）由来の構成単位（II）との割合（質量比又はモル比）の異なる2種類以上の共重合体（A）の組み合わせ、各共重合体において上記一般式（1）で示される不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）のオキシアルキレン基の平均付加モル数nの異なる2種類以上の共重合体（A）の組み合わせ等が可能である。

### 【0056】

本発明のセメント混和剤は、上記一般式（1）で表わされる不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）を共重合体（A）に対して1～100質量%含有することが重要である。より好ましくは2～100質量%、さらに好ましくは3～90質量%、とりわけ好ましくは5～80質量%である。本發明においては、上記单量体（a）の含有量が上記範囲未満の場合には、スランプロス防止性と粘性低減性が充分とはならず、他方、上記範囲を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。尚、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）としては、共重合体（A）の重合に用いた不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）、即ち、共重合体（A）の構成単位（I）を導いた不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）と同一であってもよいし、異なっていてもよい。さらに、2種類以

上の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）を用いてもよい。

### 【0057】

本発明のセメント混和剤は、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）を共重合体（A）に対して1～50質量%含有することが重要である。より好ましくは2～50質量%、さらに好ましくは2～40質量%、とりわけ好ましくは3～30質量%である。本発明においては、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の含有量が上記範囲未満の場合には、スランプロス防止性と粘性低減性が充分とはならず、他方、上記範囲を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。

### 【0058】

上記アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）のオキシアルキレン基の炭素原子数としては、2～18が適当であるが、2～8が好ましく、2～4がより好ましい。又、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）は水溶性であることが好ましく、親水性の高い炭素原子数が2のオキシアルキレン基、即ちオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましい。又、オキシアルキレン基の繰り返し単位は同一であっても又は異なっていてもよく、オキシアルキレン基が2種以上の混合物の形態である場合には、ブロック状付加、ランダム状付加、交互状付加等のいずれの付加形態でもよい。又、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の末端基は水素原子、炭素原子数1～30のアルキル基又は（アルキル）フェニル基が適当であるが、炭素原子数としては、1～22が好ましく、1～18がより好ましく、1～12がさらに好ましく、1～4が特に好ましく、水素原子の場合が最も好ましい。

### 【0059】

上記アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の重量平均分子量としては、GPCによるポリエチレングリコール換算で100

以上であることが好ましい。より好ましくは、500以上であり、さらに好ましくは、1,000以上である。又、200,000以下が好ましい。より好ましくは、100,000以下であり、さらに好ましくは、50,000以下である。又、好適範囲としては、好ましくは、100～200,000であり、より好ましくは、500～100,000であり、さらに好ましくは、1,000～50,000である。

#### 【0060】

上記両末端基が水素原子であるアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）として具体的には、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコール等が挙げられるが、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）は水溶性であることが好ましいことから、親水性の高いオキシエチレン基を必須成分として含む（ポリ）アルキレングリコールが好ましく、90モル%以上のオキシエチレン基を必須成分として含む（ポリ）アルキレングリコールがより好ましい。中でも（ポリ）エチレングリコール又は（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールが好ましく、（ポリ）エチレングリコールが最も好ましい。アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0061】

本発明のセメント混和剤の必須成分である上記アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）は、上記共重合体（A）の製造後に配合してもよいが、共重合体（A）を製造する際に、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）と上記マレイン酸系单量体（b）とを必須成分として含む单量体成分以外に、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）をも含む組成物を原料として共重合反応を行うことによって、共重合体（A）とアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）とを含有するセメント混和剤を得ることができる。

#### 【0062】

本発明で用いられる不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）は、アリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコール類に、アルキレンオキシドを1～500モル付加することによって得ることができるが、この付加反応の際に、反応系に該不飽和アルコール類以外の飽和脂肪族アルコール類（メタノール、エタノール等）や水等の活性水素を有する化合物が存在していると、主生成物である該単量体（a）以外に、該活性水素を有する化合物を出発物質とする（ポリ）アルキレングリコールを副生成物として含む組成物が得られる。本発明では、該単量体（a）の製造の際に副生する（ポリ）アルキレングリコールを除去せずに、主生成物である該単量体（a）以外に（ポリ）アルキレングリコールを副生成物として含む組成物を原料として共重合体（A）を調製するための共重合反応を行うことができ、この製造方法により、容易に上記共重合体（A）とアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）とを含有するセメント混和剤を得ることができる。このような製造方法により製造されるセメント混和剤は、本発明の好ましい形態の1つである。

#### 【0063】

尚、単量体（a）の製造の際に副生する（ポリ）アルキレングリコールが、両末端基が水素原子の（ポリ）アルキレングリコール、即ち、（ポリ）エチレングリコールや（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコール等の場合には、活性水素を2個有する水を出発物質としていることから、該（ポリ）アルキレングリコールの分子量は、活性水素を1個有する不飽和アルコール類を出発物質とする単量体（a）の分子量を上回り、通常、同程度から2倍程度の平均分子量となる。又、共重合体（A）の製造後に、さらにアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）を配合してもよく、配合するアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）は、副生成物として含まれていたアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）と同一であっても異なっていてもよい。

#### 【0064】

さらに、共重合体（A）を製造する際に、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）、上記マレイン酸系単量体（b）及びアルケニル

基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）以外に、オキシアルキレン系消泡剤を配合した組成物を原料として共重合反応を行うことによって、共重合体（A）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）及びオキシアルキレン系消泡剤を含有するセメント混和剤を得ることができる。疎水性が高いオキシアルキレン系消泡剤は、共重合体（A）と配合した場合に分離し易く貯蔵安定性が悪いという欠点があるが、上記の如く予めオキシアルキレン系消泡剤を配合した組成物を原料として共重合反応を行うことにより、貯蔵安定性の良好なセメント混和剤を得ることができる。

### 【0065】

上記オキシアルキレン系消泡剤としては、（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシリエーテル、炭素原子数12～14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシアルキレン（アルキル）アリールエーテル類；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオlein酸エステル等のポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル硫酸エステル塩類；ポリオキシエチレンステアリルリン酸エステル等のポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンラウリルアミン（プロピレンオキシド1～

20モル付加、エチレンオキシド1～20モル付加物等)、アルキレンオキシドを付加させた硬化牛脂アミン(プロピレンオキシド1～20モル付加、エチレンオキシド1～20モル付加物等)等のポリオキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等が挙げられる。これらオキシアルキレン系消泡剤は2種以上を併用してもよい。

#### 【0066】

上記オキシアルキレン系消泡剤を配合した組成物において、オキシアルキレン系消泡剤の配合比率は、共重合反応を行う単量体成分の合計量に対して0.01～10質量%の範囲が好ましく、0.05～5質量%の範囲がより好ましい。

#### 【0067】

尚、共重合反応を行う際に用いる不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)とアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)とを含む組成物において、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)100質量%に対するアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の割合としては、50質量%以下とすることが好ましい。アルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の割合が50質量%を超える場合には、重合反応時の単量体濃度が低下して共重合体(A)の分子量が低下するおそれがある。より好ましくは、40質量%以下であり、さらに好ましくは、30質量%以下であり、特に好ましくは、20質量%以下である。又、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)100質量%に対するアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の割合としては、0.5質量%以上することが好ましい。より好ましくは、1質量%以上であり、さらに好ましくは、2質量%以上であり、特に好ましくは、2.5質量%以上である。又、好適範囲としては、好ましくは、0.5～50質量%であり、より好ましくは、1～40質量%であり、さらに好ましくは、2～30質量%であり、特に好ましくは、2.5～20質量%である。上記範囲未満とするためには、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)の製造の際に副生するアルケニル基を有しない非重合性の(ポリ)アルキレングリコール(B)の生成割合を小さくする必要がある。

そのためには、不飽和アルコール類等のアルキレンオキシドの付加反応の際に用いる各種原料中又は反応装置の壁面や気相部に存在する水等の活性水素を有する不純物を反応系から除去するための脱水処理工程等に長時間を要したり、アルキレンオキシドの付加反応終了後にアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）を除去するための精製工程が必要となり、単量体（a）の生産性が低下したりするため好ましくない。

#### 【0068】

上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）は、共重合体（A）の製造後に配合してもよいが、共重合体（A）を製造する際に、原料として用いた不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）が、共重合体（A）に対して、1～100質量%残留している時点で重合反応を停止することによって、共重合体（A）以外に、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）を共重合体に対して1～100質量%含有するセメント混和剤組成物を得ることができることから好ましい。

#### 【0069】

本発明のセメント混和剤の製造において、上記残留する不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）の比率が上記範囲未満の場合には、スランプロス防止性と粘性低減性が充分とならないおそれがあり、他方、上記範囲を超える場合には、セメントに対する分散性が低下するおそれがある。重合反応を停止する時点としては、より好ましくは、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）が、共重合体（A）に対して2質量%以上残留している時点であり、さらに好ましくは、3質量%以上、特に好ましくは、4質量%以上、最も好ましくは、5質量%以上残留している時点である。又、より好ましくは、90質量%以下、さらに好ましくは、80質量%以下、特に好ましくは、70質量%以下、最も好ましくは、50質量%以下、残留している時点である。又、好適範囲としては、好ましくは、2～100質量%残留している時点であり、より好ましくは、3～90質量%、さらに好ましくは、4～80質量%、特に好ましくは、5～70質量%、最も好ましくは、5～50質量%残留している時点である。

### 【0070】

尚、共重合体（A）の製造後に、さらに不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）を配合してもよく、配合する不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）は、共重合反応の单量体成分として用いた不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）と同一であっても異なっていてもよい。

### 【0071】

本発明のセメント混和剤を得るための上記共重合体（A）の好ましい製造方法は、上記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）と上記マレイン酸系单量体（b）とを必須成分として含む单量体成分以外に、上記アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）をも含む組成物を原料として共重合反応を行い、かつ、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）が、共重合体（A）に対して1～100質量%残留している時点で重合反応を停止する方法である。この方法により、共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の3成分を含む組成物を得ることができ、該組成物にさらに硬化促進剤（C）を添加することにより、本発明のセメント混和剤を容易に得ることができる。

### 【0072】

本発明のセメント混和剤は、共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）及び硬化促進剤（C）の4成分を必須成分として含むものであるが、水溶液の形態でそのままセメント混和剤の主成分として使用してもよいし、又は、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたり、ドラム型乾燥装置、ディスク型乾燥装置又はベルト式乾燥装置を用いて支持体上に薄膜状に乾燥固化させた後に粉碎したりすることにより粉体化して使用してもよい。尚、硬化促進剤（C）が無機系化合物等で粉体の場合には、共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）

及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の3成分を含む組成物を上記の方法で粉体化した後、粉体の硬化促進剤（C）を配合して使用してもよい。

#### 【0073】

尚、本発明のセメント混和剤をセメント組成物に添加する場合、予め共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）及び硬化促進剤（C）の4成分を混合したセメント混和剤を添加してもよいし、各成分を別々に添加してもよい。例えば、セメント組成物の混練場所から施工現場までの輸送距離が長く、輸送に長時間をする場合には、予め共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の3成分をセメント組成物に混練しておいて、施工直前に硬化促進剤（C）を添加すれば、輸送時間が交通渋滞等で長時間となった場合でも、施工からセメントの硬化までの時間を一定に調整することができる。又、セメント粉末やドライモルタルのような水を含まないセメント組成物に、粉体化した、共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）及び硬化促進剤（C）の4成分を予め混合しておいて、左官、床仕上げ、グラウト等に用いるプレミックス製品として用いることもできる。

#### 【0074】

本発明のセメント混和剤は、各種水硬性材料、即ちセメントや石膏等のセメント組成物やそれ以外の水硬性材料に用いることができる。このような水硬性材料と水と本発明のセメント混和剤とを含有し、さらに必要に応じて細骨材（砂等）や粗骨材（碎石等）を含む水硬性組成物の具体例としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスター等が挙げられる。

#### 【0075】

上記水硬性組成物の中では、水硬性材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も一般的であり、該セメント組成物は、本発明のセメント混和剤、セメ

ント及び水を必須成分として含んでなる。このようなセメント組成物は、本発明の好ましい実施形態の1つである。

### 【0076】

上記セメント組成物において使用されるセメントとしては、特に限定はない。例えば、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熱、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント）等が挙げられ、さらに、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダー、アッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加してもよい。又、骨材としては、砂利、碎石、水碎スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

### 【0077】

上記セメント組成物においては、その1m<sup>3</sup>あたりの単位水量、セメント使用量及び水／セメント比としては、単位水量100～185kg/m<sup>3</sup>、使用セメント量250～800kg/m<sup>3</sup>、水／セメント比（質量比）=0.1～0.7とすることが好ましく、より好ましくは、単位水量120～175kg/m<sup>3</sup>、使用セメント量270～800kg/m<sup>3</sup>、水／セメント比（質量比）=0.2～0.65が推奨され、貧配合～富配合まで幅広く使用可能である。本発明のセメント混和剤は、高減水率領域、即ち、水／セメント比（質量比）=0.15～0.5（好ましくは0.15～0.4）といった水／セメント比の低い領域においても使用可能であり、さらに、単位セメント量が多く水／セメント比が小さい高強度コンクリート、水／セメント比（質量比）が0.3以下の低一水／セメン

ト比領域にある超高強度コンクリート、単位セメント量が $300\text{ kg/m}^3$ 以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

### 【0078】

上記セメント組成物における本発明のセメント混和剤の配合割合としては、例えば、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、固体分換算でセメント質量の $0.01\sim10.0$ 質量%とすることが好ましい。このような添加量により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。上記配合割合が $0.01\%$ 未満では、性能的に充分とはならないおそれがあり、逆に $10.0\%$ を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となるおそれがある。配合割合の好適範囲としては、より好ましくは $0.02\sim5.0$ 質量%であり、さらに好ましくは $0.05\sim3.0$ 質量%であり、特に好ましくは $0.1\sim2.0$ 質量%である。

### 【0079】

上記セメント組成物は、ポンプ圧送性にも優れ、施工時の作業性を著しく改善し、流動性と硬化時間とを任意に制御することができるところから、レディーミクストコンクリート、コンクリート2次製品（プレキャストコンクリート）用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、さらに、中流动コンクリート（スランプ値が $22\sim25\text{ cm}$ の範囲のコンクリート）、高流动コンクリート（スランプ値が $25\text{ cm}$ 以上で、スランプフロー値が $50\sim70\text{ cm}$ の範囲のコンクリート）、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効である。特に、本発明のセメント混和剤は、硬化時間の短縮及び強度発現の促進効果があり、型枠からの脱型時間の短縮による生産性の向上が可能となることから、コンクリート2次製品（プレキャストコンクリート）用のコンクリートに好適である。

### 【0080】

上記セメント組成物は、公知のセメント分散剤を含有することが可能であり、2種類以上の公知のセメント分散剤の併用も可能である。尚、公知のセメント分

散剤を用いる場合、本発明のセメント混和剤と公知のセメント分散剤との配合質量比は、使用する公知のセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的には決められないが、それぞれ固形分換算での質量割合（質量%）として、1～99／99～1が好ましく、5～95／95～5がより好ましく、10～90／90～10がさらに好ましい。上記併用する公知のセメント分散剤としては、例えば、以下に記載するようなセメント分散剤が挙げられる。

### 【0081】

ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、メチルナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、アントラセンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のポリアルキルアリールスルホン酸塩系；メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等のメラミンホルマリン樹脂スルホン酸塩系；アミノアリールスルホン酸フェノールーホルムアルデヒド縮合物等の芳香族アミノスルホン酸塩系；リグニンスルホン酸塩、変成リグニンスルホン酸塩等のリグニンスルホン酸塩系；ポリスチレンスルホン酸塩系等の各種スルホン酸系分散剤。

### 【0082】

特公昭59-18338号公報、特開平7-223852号公報に記載の如くポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系单量体、（メタ）アクリル酸系单量体、及び、これらの单量体と共に重合可能な单量体からなる共重合体；特開平10-236858号公報、特開2001-220417号公報に記載の如く炭素原子数5のアルケニル基を有する不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体、マレイン酸系单量体又は（メタ）アクリル酸系单量体、及び、これらの单量体と共に重合可能な单量体からなる共重合体；特開平7-53645号公報、特開平8-208769号公報、特開平8-208770号公報の如くポリエーテル化合物に不飽和カルボン酸系单量体をグラフト重合した親水性グラフト重合体等の分子中に（ポリ）オキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する各種ポリカルボン酸系分散剤。

### 【0083】

本発明においては、分子中に（ポリ）オキシアルキレン基とカルボキシル基とを有する重合体であるポリカルボン酸系分散剤を併用する場合、本発明のセメン

ト混和剤中の共重合体（A）とは異なる重合体を併用することにより、特に高減水率領域においても初期分散性とスランプロス防止性とのバランスが優れたセメント混和剤となる。

#### 【0084】

上記セメント組成物は、以下の（1）～（19）に例示するような他の公知のセメント添加剤（材）を含有することができる。

（1）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合物；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の多糖類のアルキル化又はヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8～40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；酵母グルカンやキサンタンガム、 $\beta$ -1.3グルカン類（直鎖状、分岐鎖状の何れでもよく、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、パキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醸酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリシン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

（2）高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合物等。

（3）遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸、クエン酸や、これらのナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖等の单糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン

等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪沸化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

(4) 鉛油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

(5) 油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

(6) 脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

(7) 脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

(8) オキシアルキレン系消泡剤

(9) アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

(10) アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

(11) リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

(12) 金属石鹼系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

(13) シリコーン系消泡剤：ジメチルシリコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコーン油等。

(14) A E 剤：樹脂石鹼、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、A B S（アルキルベンゼンスルホン酸）

、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホネート等。

（15）その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有してもよい、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

（16）防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

（17）防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

（18）ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

（19）膨張材；エトリンガイト系、石炭系等。

### 【0085】

その他の公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。これら公知のセメント添加剤（材）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

**【0086】**

上記セメント組成物において、セメント及び水以外の成分についての特に好適な実施形態としては、次の（1）～（5）が挙げられる。

**【0087】**

（1）<1>本発明のセメント混和剤、及び、<2>オキシアルキレン系消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。オキシアルキレン系消泡剤としては、ポリオキシアルキレン類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類等が使用可能であるが、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類が特に好適である。尚、<2>のオキシアルキレン系消泡剤の配合質量比としては、<1>のセメント混和剤に対して0.01～20質量%の範囲が好ましい。

**【0088】**

（2）<1>本発明のセメント混和剤、及び、<2>材料分離低減剤の2成分を必須とする組み合わせ。材料分離低減剤としては、非イオン性セルロースエーテル類等の各種増粘剤、部分構造として炭素数4～30の炭化水素鎖からなる疎水性置換基と炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖とを有する化合物等が使用可能である。尚、<1>のセメント混和剤と<2>の材料分離低減剤との配合質量比としては、10/90～99.99/0.01が好ましく、50/50～99.9/0.1がより好ましい。この組み合わせのセメント組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材として好適である。

**【0089】**

（3）<1>本発明のセメント混和剤、及び、<2>分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤の2成分を必須とする組み合わせ。スルホン酸系分散剤としては、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、アミノアリールスルホン酸フェノールーホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系の分散剤等が使用可能であるが、リグニンスルホン酸塩が特に好適である。尚、<1>のセメント混和剤と<2>の分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系

分散剤との配合質量比としては、5／95～95／5が好ましく、10／90～90／10がより好ましい。

### 【0090】

(4) <1>本発明のセメント混和剤、<2>分子中に(ポリ)オキシアルキレン基とカルボキシリル基とを有する重合体であるポリカルボン酸系分散剤(本発明のセメント混和剤中の共重合体(A)とは異なる重合体)、及び、<3>オキシアルキレン系消泡剤の3成分を必須とする組み合わせ。尚、<1>のセメント混和剤と<2>のポリカルボン酸系分散剤との配合質量比としては、5／95～95／5が好ましく、10／90～90／10がより好ましい。<3>のオキシアルキレン系消泡剤の配合質量比としては、<1>のセメント混和剤と<2>のポリカルボン酸系分散剤との合計量に対して0.01～20質量%が好ましい。

### 【0091】

(5) <1>本発明のセメント混和剤、<2>オキシアルキレン系消泡剤及び<3>A E剤の3成分を必須とする組み合わせ。オキシアルキレン系消泡剤としては、ポリオキシアルキレン類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアセチレンエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類等が使用可能であるが、ポリオキシアルキレンアルキルアミン類が特に好適である。尚、<1>のセメント混和剤と<2>の消泡剤の配合質量比としては、<1>のセメント混和剤に対して0.01～20質量%が好ましい。一方、<3>のA E剤の配合質量比としては、セメントに対して0.001～2質量%が好ましい。

### 【0092】

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、特にことわりのない限り、「%」は質量%を、「部」は質量部を表わすものとする。

製造例において、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系单量体の製造時に副生するポリアルキレングリコールの生成量は、下記の条件で測定した。

### 【0093】

## &lt;ポリアルキレングリコールの生成量の測定条件&gt;

機種：島津製作所社 LC-10

検出器：示差屈折計（RI） 検出器（HITACHI 3350 RI MONITOR）

溶離液：種類 イオン交換水

流量 1. 5 ml／分

カラム：種類 昭和電工（株）製、「Shodex GF-310」4. 6×300 mm

温度 40°C

製造例において、各单量体の反応率及び得られた共重合体の重量平均分子量は、下記の条件で測定した。

## 【0094】

## &lt;各原料单量体の反応率測定条件&gt;

機種：日本分光社 Borrow

検出器：示差屈折計（RI） 検出器（HITACHI 3350 RI MONITOR）

溶離液：種類 アセトニトリル／0. 1%りん酸イオン交換水溶液=50／50 (v/o %)

流量 1. 0 ml／分

カラム：種類 東ソー（株）製、「ODS-120T」+「ODS-80Ts」各 4. 6×250 mm

温度 40°C

## &lt;共重合体の重量平均分子量測定条件&gt;

機種：Waters LCM1

検出器：示差屈折計（RI） 検出器（Waters 410）

溶離液：種類 アセトニトリル／0. 05M酢酸ナトリウムイオン交換水溶液=40／60 (v/o %)、酢酸でpH 6. 0に調整

流量 0. 6 ml／分

カラム：種類 東ソー（株）製、「TSK-GEL G4000SWXL」+「

G3000SWXL」+「G2000SWXL」+「GUARD COLUMN  
」各 7.8×300mm、6.0×40mm

温度 40℃

検量線：ポリエチレングリコール基準

<製造例1>

温度計、攪拌機、窒素及びアルキレンオキシド導入管を備えたステンレス製高圧反応器に不飽和アルコールとしてメタリルアルコール（2-メチル-2-プロペニー-1-オール）196部、付加反応触媒として水酸化ナトリウム3.1部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で150℃まで加熱した。そして、安全圧下で150℃を保持したままエチレンオキシド6310部を反応器内に導入し、アルキレンオキシド付加反応が完結するまでその温度を保持して反応を終了した。得られた反応生成物（以下、M-1と称す。）は、メタリルアルコールに平均50モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（以下、MAL-50と称す。）とともに、副生成物としてアルケニル基を有しない非重合性のポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール）を含むものであり、ポリエチレングリコールの生成量は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対して5.0質量%であった。

**【0095】**

<製造例2～7>

不飽和アルコール、付加反応触媒である水酸化ナトリウム、アルキレンオキシドの種類及び使用量を表1に示すように変更したこと以外は製造例1と同様にして、不飽和アルコールへのアルキレンオキシド付加反応を行ない、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体とアルケニル基を有しない非重合性のポリアルキレングリコールとを含む反応生成物（M-2）～（M-7）を得た。尚、アルキレンオキシド付加反応は全て150℃で行ない、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの2種類のアルキレンオキシドを用いた場合は、不飽和アルコールにまずエチレンオキシド全量を付加させた後、次にプロピレンオキシドを付加させるという方法でブロック状付加物を得た。得られた反応生成物における不

飽和ポリアルキレングリコールエーテル系单量体に対する副生したアルケニル基を有しない非重合性のポリアルキレングリコールの生成量（質量%）は表1に示す。

【0096】

【表1】

反応生成物番号	不飽和ポリアルキルエーテル系单量体略号	不飽和アルコール		エチレンオキシド		プロピレンオキシド		水酸化ナトリウム	副生ホリアルキレングリコール(アルケニル基を有しない非重合性のホリアルキレングリコール)
		種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	平均付加モル数	平均付加モル数		
M-1	NAL-50	メタリルアルコール	196	6310	50			3.1	ホリエチレングリコール
M-2	NAL-75	メタリルアルコール	131	6325	75			3.1	ホリエチレングリコール
M-3	NAL-100	メタリルアルコール	98	6390	100			3.1	ホリエチレングリコール
M-4	NAL-200	メタリルアルコール	49	6726	200			3.1	ホリエチレングリコール
M-5	NAL-70E05PO	メタリルアルコール	70	3184	70	294	5	1.7	ホリエチレンボリプロピレングリコール
M-6	AL-50	アリルアルコール	158	6154	50			3.1	ホリエチレングリコール
M-7	AL-75	アリルアルコール	105	6195	75			3.1	ホリエチレングリコール

【0097】

## &lt;製造例8－共重合体（A-1）の製造&gt;

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水279部、製造例1で得られた反応生成物（M-1）420.0部（MAL-50を400部、ポリエチレングリコールを20.0部含有）、及びマレイン酸41.4部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素0.363部とイオン交換水6.89部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、イオン交換水8.92部にL-アスコルビン酸0.470部を溶解させた水溶液を反応容器内に1時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、共重合体（A-1）を含む水溶液を得た。

## 【0098】

## &lt;製造例9－共重合体（A-2）の製造&gt;

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水275部、製造例2で得られた反応生成物（M-2）421.2部（MAL-75を400部、ポリエチレングリコールを21.2部含有）、及びマレイン酸28.7部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素0.249部とイオン交換水4.73部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、イオン交換水6.12部にL-アスコルビン酸0.322部を溶解させた水溶液を反応容器内に1時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、共重合体（A-2）を含む水溶液を得た。

## 【0099】

## &lt;製造例10－共重合体（A-3）の製造&gt;

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水273部、製造例3で得られた反応生成物（M-3）4

25. 6部(MAL-100を400部、ポリエチレングリコールを25. 6部含有)、及びマレイン酸21. 8部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素0. 189部とイオン交換水3. 59部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、イオン交換水4. 65部にL-アスコルビン酸0. 245部を溶解させた水溶液を反応容器内に1時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する質量%濃度)は60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、共重合体(A-3)を含む水溶液を得た。

### 【0100】

#### <製造例11－共重合体(A-4)の製造>

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水270部、製造例4で得られた反応生成物(M-4)448. 0部(MAL-200を400部、ポリエチレングリコールを48. 0部含有)、及びマレイン酸12. 1部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素0. 102部とイオン交換水1. 93部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、イオン交換水2. 50部にL-アスコルビン酸0. 131部を溶解させた水溶液を反応容器内に1時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する質量%濃度)は60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、共重合体(A-4)を含む水溶液を得た。

### 【0101】

#### <製造例12－共重合体(A-5)の製造>

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水275部、製造例5で得られた反応生成物(M-5)422. 0部(MAL-70EO5POを400部、ポリエチレンポリプロピレングリコールを22. 0部含有)、及びマレイン酸28. 7部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素0. 247部とイオン交

換水4.70部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、イオン交換水6.08部にL-アスコルビン酸0.320部を溶解させた水溶液を反応容器内に1時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全单量体成分の全原料に対する質量%濃度）は60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、共重合体（A-5）を含む水溶液を得た。

### 【0102】

#### <製造例13－共重合体（A-6）の製造>

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水280部、製造例1で得られた反応生成物（M-1）420.0部（MAL-50を400部、ポリエチレングリコールを20.0部含有）、及びマレイン酸34.1部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素0.490部とイオン交換水9.31部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸18.0部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水12.06部にL-アスコルビン酸0.635部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全单量体成分の全原料に対する質量%濃度）は60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、共重合体（A-6）を含む水溶液を得た。

### 【0103】

#### <製造例14－共重合体（A-7）の製造>

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水284部、製造例1で得られた反応生成物（M-1）420.0部（MAL-50を400部、ポリエチレングリコールを20.0部含有）、及びマレイン酸42.7部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素0.439部とイオン交換水8.34部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート11

8部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水10.79部にL-アスコルビン酸0.568部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、共重合体（A-7）を含む水溶液を得た。

#### 【0104】

##### <製造例15－共重合体（A-8）の製造>

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水126部、製造例6で得られた反応生成物（M-6）410.0部（AL-50を400部、ポリエチレングリコールを10.0部含有）、及びマレイン酸41.4部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素1.453部とイオン交換水27.61部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、イオン交換水35.76部にL-アスコルビン酸1.882部を溶解させた水溶液を反応容器内に1時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は70%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、共重合体（A-8）を含む水溶液を得た。

#### 【0105】

##### <製造例16－共重合体（A-9）の製造>

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水140部、製造例6で得られた反応生成物（M-7）412.8部（AL-75を400部、ポリエチレングリコールを12.8部含有）、及びマレイン酸28.7部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素0.997部とイオン交換水18.93部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、イオン交換水24.52部にL-アスコルビン酸1.291部を溶解させた水溶液を反応容器内に1時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。

尚、重合成分濃度（全单量体成分の全原料に対する質量%濃度）は70%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、共重合体（A-9）を含む水溶液を得た。

### 【0106】

#### <製造例17－共重合体（A-10）の製造>

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水108部、製造例6で得られた反応生成物（M-6）410.0部（AL-50を400部、ポリエチレングリコールを10.0部含有）、及びマレイン酸34.1部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素1.963部とイオン交換水37.29部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸18.0部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水48.29部にL-アスコルビン酸2.542部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全单量体成分の全原料に対する質量%濃度）は70%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、共重合体（A-10）を含む水溶液を得た。

### 【0107】

#### <製造例18－共重合体（A-11）の製造>

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水118部、製造例6で得られた反応生成物（M-6）410.0部（AL-50を400部、ポリエチレングリコールを10.0部含有）、及びマレイン酸42.7部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素1.758部とイオン交換水33.40部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、2-ヒドロキシエチルアクリレート11.8部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水43.25部にL-アスコルビン酸2.276部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全单量体成分の全原料に対する質量%濃度）は7

0 %であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH 7に中和し、共重合体（A-11）を含む水溶液を得た。

### 【0108】

#### ＜比較製造例1－共重合体（A'-1）の製造＞

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水117部、メタリルアルコールに平均10モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（ポリアルキレングリコール含まず）400部、及びマレイン酸193.3部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素6.658部とイオン交換水59.93部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、イオン交換水77.61部にL-アスコルビン酸8.623部を溶解させた水溶液を反応容器内に1時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は70%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH 7に中和し、比較となる共重合体（A'-1）を含む水溶液を得た。

### 【0109】

#### ＜比較製造例2－共重合体（A'-2）の製造＞

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水1575部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で過酸化水素1.237部とイオン交換水23.51部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、マレイン酸32.2部、及び、イオン交換水100部とアリルアルコールに平均50モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（ポリアルキレングリコール含まず）400部との混合物を、それぞれ反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水30.45部にL-アスコルビン酸1.603部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する質量%濃度）は20%であった。その後、重合反応温度以下

の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、比較となる共重合体 (A' - 2) を含む水溶液を得た。

#### 【0110】

##### <比較製造例 3 - 共重合体 (A' - 2) 変性物の調製>

上記の比較製造例 2 で合成した、比較共重合体 (A' - 2) を含む中和前の反応溶液 100 部に対して、ポリエチレングリコール（重量平均分子量 20,000）を 6.19 部の割合で配合した後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、ポリエチレングリコールを追加した共重合体 (A' - 2)（便宜上、共重合体 (A' - 2) 変性物という）を含む水溶液を調製した。

#### 【0111】

各製造例における、各原料単量体の反応率 (%) 及び得られた共重合体水溶液に含まれる共重合体の分析結果 [共重合組成比 (質量 %) 、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量 (モル %) 、未中和型共重合体換算のカルボン酸量 (meq/g) 、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (単量体 (a)) の含有量 (質量 %) 、中和型共重合体に対するアルケニル基を有しない非重合性のポリアルキレングリコール (B) の含有量 (質量 %) ] を表 2 に示す。

#### 【0112】

【表2】

区分	共重合体略号	各单量体の反応率 (%)		共重合組成比 (%)		AO体 由来構 成単位 (fm)	未中和型 換算かぶ 酸量 (meq/g)	AO体 含有量 (%)*1	AO体 含有量 (%)*2
		AO体 / MA	その他	AO体 / MA	その他				
製造例8	共重合体 (A-1)	89.2/87.2/0.0		90.8/9.2/0.0		33.5	1.59	30500	10.6
製造例9	共重合体 (A-2)	86.5/83.3/0.0		93.5/6.5/0.0		33.3	1.11	31000	14.3
製造例10	共重合体 (A-3)	80.7/77.0/0.0		95.1/4.9/0.0		33.3	0.85	34800	22.3
製造例11	共重合体 (A-4)	71.5/61.2/0.0		97.5/2.5/0.0		33.6	0.44	58500	38.5
製造例12	共重合体 (A-5)	74.6/71.0/0.0		93.6/6.4/0.0		33.1	1.10	29500	31.1
製造例13	共重合体 (A-6)	91.5/92.5/AA 99.0		88.1/7.6/0.0		23.7	1.91	32000	7.9
製造例14	共重合体 (A-7)	90.2/90.5/HEA 98.0		87.8/9.4/HEA 2.8		26.9	1.62	31500	9.2
製造例15	共重合体 (A-8)	65.0/64.5/0.0		90.7/9.3/0.0		33.3	1.61	22000	47.2
製造例16	共重合体 (A-9)	61.0/59.0/0.0		93.5/6.5/0.0		33.3	1.12	23500	58.4
製造例17	共重合体 (A-10)	68.5/67.7/AA 98.5		87.0/7.3/AA 5.7		21.4	2.05	25300	38.3
製造例18	共重合体 (A-11)	67.0/66.0/HEA 97.5		87.1/9.2/HEA 3.7		25.8	1.58	24000	41.5
比較製造例1	比較共重合体 (A'-1)	99.0/96.0/0.0		60.7/39.3/0.0		32.6	5.50	21000	0.6
比較製造例2	比較共重合体 (A'-2)	43.0/55.0/0.0		87.6/12.4/0.0		33.3	1.61	9700	116.1
比較製造例3	比較共重合体 (A'-2) 塑性物	43.0/55.0/0.0		87.6/12.4/0.0		33.3	1.61	9700	116.1
									70.0

注：\*1および\*2は、いずれも中和型共重合体に対する含有量（質量%）である。



### 【0113】

尚、表2においては、下記の略号を用いた。

A O 体：不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系单量体（单量体（a））

M A : マレイン酸

A A : アクリル酸

H E A : 2-ヒドロキシエチルアクリレート

#### ＜硬化促進剤＞

硬化促進剤（C）として下記のものを用いた。

(C-1) 亜硝酸カルシウム

(C-2) 塩化カルシウム（無水塩）

#### ＜コンクリート試験＞

セメントとして普通ポルトランドセメント（太平洋セメント社製）、細骨材として大井川水系産陸砂、粗骨材として青梅産碎石、混練水として水道水を用い、下記の配合でコンクリート組成物を調製した。尚、コンクリート組成物の温度が15℃の試験温度になるように、試験に使用する材料、強制練りミキサー、測定器具類を上記の試験温度雰囲気下で調温し、混練及び各測定は上記の試験温度雰囲気下で行った。

### 【0114】

コンクリート組成物の調製は、次のようにして行なった。まず、細骨材（大井川水系産陸砂） $658 \text{ kg/m}^3$ を $50 \text{ L}$ 強制式パン型ミキサーにより10秒間混練した後、セメント（太平洋セメント社製普通ポルトランドセメント） $580 \text{ kg/m}^3$ を加えて10秒間混練した。その後、初期のスランプフロー値が $60 \pm 50 \text{ mm}$ となる量のセメント混和剤を含む水道水 $174 \text{ kg/m}^3$ を加えて150秒間混練した。その後、さらに、粗骨材（青梅産碎石） $895 \text{ kg/m}^3$ を加えて90秒間混練して、コンクリート組成物を得た。尚、コンクリート組成物中の気泡がコンクリート組成物の流動性に及ぼす影響を避けるために、市販のオキシアルキレン系消泡剤を用いて、空気量が $2.0 \pm 0.5 \text{ v o l\%}$ となるように調整した。尚、水/セメント比（質量比）=0.30、細骨材率[細骨材/（細骨材+粗骨材）]（容積比）=0.424であった。

### 【0115】

尚、共重合体を含む水溶液中の固体分 [不揮発成分] は、上記製造例で得られた共重合体を含む水溶液を適量計量して 130℃で加熱乾燥することにより揮発成分を除去して測定し、セメントと配合する際に所定量の固体分 [不揮発成分] が含まれるように重合体を含む水溶液を計量して使用した。

セメントに対する共重合体 (A) (又は比較共重合体 (A')) の量 (質量%) 、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系单量体 (单量体 (a)) の量 (質量%) 、アルケニル基を有しない非重合性のポリアルキレングリコール (B) の量 (質量%) 、硬化促進剤 (C) の量 (質量%) 、セメント混和剤としての合計量 (質量%) 及び共重合体 (A) (又は比較共重合体 (A')) に対する硬化促進剤 (C) の割合 (質量%) は表 3 に示す。

評価試験項目と測定方法は下記の通りである。

- 1) スランプフロー値の経時変化； JIS-A-1101 に準じて測定した。
- 2) 拡がり速度 (コンクリート組成物の粘性低下の効果の評価試験法) ; 初期のスランプフロー値の測定の際に、スランプコーンを引き上げてからフロー値 50 mm に達するまでに要する時間を測定し、この時間を拡がり速度 (秒) とした。尚、この時間の短いものほど、高シェアードでの粘性低減効果が優れていることを示す。
- 3) 空気量； JIS-A-1128 に準じて測定した。
- 4) 凝結時間 (終結時間) : JIS-A-6204 附属書 I に準じて測定した。

評価試験結果は表 3 に示す。

### 【0116】

【表3】

区分	共重合体略号	硬化促進剤(C)の種類	共重合体(A)の量/tメト(%)	单量体(a)の量/tメト(%)	ポリアルキルシリコール(B)の量/tメト(%)	硬化促進剤(C)の量/tメト(%)	セメント混和計量/セメント(%)	硬化促進剤(C)の割合/共重合体(A) (%)	スランプフロー値(mm)			塗がり速度(sec)	凝結時間(終結時間)(分)
									5分後	60分後	90分後		
実施例1	共重合体(A-1)	C-1	0.1818	0.0193	0.0089	0.500	0.710	275	640	520	390	11.5	390
実施例2	共重合体(A-1)	C-1	0.1818	0.0193	0.0089	1.000	1.210	550	630	510	380	11.7	330
実施例3	共重合体(A-2)	C-1	0.1669	0.0238	0.0093	0.500	0.700	300	620	515	395	10.5	360
実施例4	共重合体(A-3)	C-1	0.1696	0.0378	0.0125	0.500	0.720	295	605	520	425	10.0	320
実施例5	共重合体(A-4)	C-2	0.1810	0.0697	0.0293	0.700	0.980	387	575	525	465	9.3	300
実施例6	共重合体(A-5)	C-1	0.1668	0.0519	0.0112	0.500	0.730	300	610	525	425	9.4	370
実施例7	共重合体(A-6)	C-1	0.1778	0.0140	0.0082	1.000	1.200	562	630	520	395	11.0	350
実施例8	共重合体(A-7)	C-1	0.1844	0.0170	0.0087	0.500	0.710	271	600	510	390	11.3	380
実施例9	共重合体(A-8)	C-1	0.1860	0.0877	0.0063	0.500	0.780	269	615	505	380	8.7	380
実施例10	共重合体(A-9)	C-2	0.1655	0.0966	0.0079	0.700	0.970	423	620	515	400	8.4	370
実施例11	共重合体(A-10)	C-2	0.1840	0.0704	0.0056	1.000	1.260	544	625	520	395	10.0	360
実施例12	共重合体(A-11)	C-1	0.1867	0.0774	0.0059	0.500	0.770	268	600	500	385	9.7	350
比較例1	共重合体(A'-1)	C-2	0.2187	0.0013	0.0000	0.700	0.920	320	610	230	205	20.7	530
比較例2	共重合体(A'-2)	C-2	0.2453	0.2847	0.0000	0.700	1.230	285	620	460	285	15.5	460
比較例3	共重合体(A'-2)活性物	C-2	0.2447	0.2840	0.1713	0.700	1.400	286	615	470	300	14.5	480
比較例4	共重合体(A-6)	-	0.1778	0.0140	0.0082	0.000	0.200	0	625	520	410	11.1	750
比較例5	共重合体(A-10)	-	0.1840	0.0704	0.0056	0.000	0.260	0	625	520	405	10.2	770

### 【0117】

表3から、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）を含まない共重合体（A' - 1）を含む水溶液を用いた比較例1の場合は、スランプフロー値の経時変化が著しく大きく、拡がり速度が著しく遅いことがわかる。一方、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）を含まない共重合体（A' - 2）を含む水溶液を用いた比較例2及びアルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）を過剰に含む共重合体（A' - 2）変性物を含む水溶液を用いた比較例3の場合は、所定のスランプフロー値を得るための添加量が多く、スランプフロー値の経時変化が大きく、拡がり速度が遅いことがわかる。さらに、硬化促進剤（C）を併用せずに共重合体（A - 6）を含む水溶液を用いた比較例4及び硬化促進剤（C）を併用せずに共重合体（A - 10）を含む水溶液を用いた比較例5の場合は、スランプフロー値の経時変化が小さく、拡がり速度も速いが、硬化が著しく遅いことがわかる。これに対し、共重合体（A - 1）～（A - 11）を含む水溶液と硬化促進剤（C - 1）又は（C - 2）と併用した本発明のセメント混和剤を用いた実施例1～12の場合は、スランプフロー値の経時変化が小さく、拡がり速度も速く、かつ、硬化も早いことがわかる。

### 【0118】

#### 【発明の効果】

本発明のセメント混和剤は、高い分散性とスランプロス防止性とを発揮とともに、粘性低減性をも発揮し、しかも高減水率領域においてもこれらの特性を充分に有するものである。又、本発明におけるセメント硬化物の製造方法は、上述の構成よりなるので、作業性並びに施工上の障害を改善しつつ、強度及び耐久性に優れたセメント硬化物を与えることができる。しかも、セメント組成物の流动性を維持しつつ、低温時の硬化時間の短縮が可能となることから、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物を施工して、30℃以下の温度条件下で硬化させる際に、効率的かつ容易にセメント硬化物を製造することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高減水率領域においても高い分散性とスランプロス防止性とを發揮するとともに、粘性低減性をも發揮し、しかも、低温時の硬化時間の短縮が可能なセメント混和剤を提供し、さらに、これを用いた強度及び耐久性に優れたセメント硬化物を与えるセメント硬化物の製造方法を提供する。

【解決手段】 共重合体（A）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）及び硬化促進剤（C）の4成分を必須成分として含み、かつ、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）の含有量が共重合体（A）に対して1～100質量%であり、アルケニル基を有しない非重合性の（ポリ）アルキレングリコール（B）の含有量が共重合体（A）に対して1～50質量%であり、硬化促進剤（C）の含有量が共重合体（A）に対して1～10,000質量%であり、該共重合体（A）は、該单量体（a）由来の構成単位（I）とマレイン酸系单量体（b）由来の構成単位（II）とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位（I）と構成単位（II）とが各々全構成単位中の1質量%以上を占めるものであるセメント混和剤。セメント硬化物の製造方法は、上記セメント混和剤、セメント及び水を必須成分とするセメント組成物を施工して、30℃以下の温度条件下で硬化させる。

【選択図】 なし

特願 2003-058191

出願人履歴情報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒